

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/075516 A1

(51) 国際特許分類⁷:

C08C 19/38

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/001917

(22) 国際出願日:

2005年2月9日 (09.02.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-033067 2004年2月10日 (10.02.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光アトフィナ株式会社 (ATOFINA IDEMITSU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1300015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 油谷亮 (ABURATANI, Ryo) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 福永裕一 (FUKUNAGA, Yuichi) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

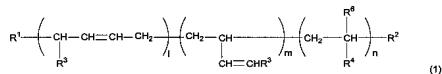
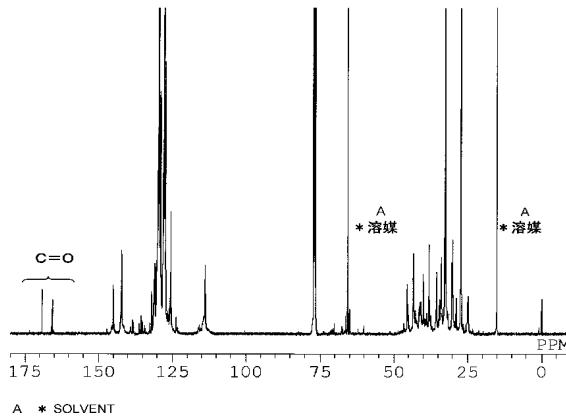
(74) 代理人: 渡辺喜平 (WATANABE, Kihei); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目26番 芝信神田ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: MODIFIED DIENE- α -OLEFIN COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 変性ジエン- α -オレフィン系共重合体及びその製造方法



A1

(57) Abstract: Disclosed is a modified diene- α -olefin copolymer which is represented by the formula (1) below and has $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)\text{-COO-}$ in at least a part of the ends. (1) (In the formula, R^1 and R^2 independently represent a hydroxyl group or $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)\text{-COO-}$; R^3 , R^5 and R^6 independently represent a hydrogen atom or an alkyl group having 1-10 carbon atoms; R^4 represents a phenyl group, a pyridyl group, a chlorine atom, a cyclohexyl group or a carboxyloxyalkyl group; and l, m and n respectively represents the number of repetition.)

(57) 要約: 下記式(1)で表され、少なくとも一部の末端が $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)\text{-COO-}$ である変性ジエン- α -オレフィン系共重合体。【化7】[式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水酸基又は $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)\text{-COO-}$ であり、 R^3 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1~10のアルキル基であり、 R^4 は、それぞれ独立してフェニル基、ピリジル基、塩素原子、シクロヘキシリル基又はカルボニルオキシアルキル基であり、l、m、nは、それぞれ繰り返し数を表す。]

WO 2005/075516 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

変性ジエン- α -オレфин系共重合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、変性ジエン- α -オレфин系共重合体及びその製造方法に関する。より詳細には、本発明は、共役ジエン化合物と α -オレфин系化合物から得られる、末端に水酸基を有する低分子量のジエン- α -オレфин系共重合体を、不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した、低分子量の変性ジエン- α -オレфин系共重合体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 非極性なポリオレфинやゴム成分等と、極性ポリマーや無機材料等とを相溶化させたり接着させたりすることは困難であるため、種々の相溶化剤や接着剤が開発されている。一般的には、ポリオレфинやゴム成分を極性化合物により変性したものが利用され、工業的にこれらの変性体の価値は高い。

[0003] 具体的に、ポリエチレンやポリプロピレンの無水マレイン酸や塩素による変性体には、多くの上市品がある。これらは、相溶化剤、接着剤、粘着剤、プライマー等の用途に用いられている。これらは、ラジカル形成可能な変性剤及び／又は極性化合物を用いて調製されている。しかしながら、この手法では、例えば、(メタ)アクリロイル基のような、熱的に不安定な置換基を分子内に導入することができないという欠点がある。

熱的に不安定な置換基を導入する手法としては、例えば、分子末端にこのような置換基と反応性を有する置換基を予め導入しておき、この反応性基を介して導入する手法がある。しかし、効率的に末端に反応性基を導入するには、特殊な触媒系や重合技術を用いる必要があり、工業的な応用は難易度が高い。また、高分子量体の末端のみでは、導入率が低いため、その導入効果が充分得られない場合が多い。

[0004] 一方、ジエン系モノマーは、特殊な触媒系を用いることで、その重合体の末端に、水酸基等の反応性基を効率的に導入できることが開示されている(特開昭50-18582号公報参照)。この末端水酸基は、適当な機能性官能基を導入するために利用さ

れている(特開昭62-148346号公報及び特開2002-371101号公報参照)。

特に、末端に反応性基を有する低重合体の場合には、末端基の割合が必然的に増加するため、末端基への機能性官能基の導入効果が高くなる。また、末端反応性の重合体の主鎖構造へ、適当なオレフィン化合物を共重合させると、広い範囲での相溶性、接着性等への効果が制御可能になると考えられる。

[0005] 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、接着性、相溶性を改良した変性ジエン- α -オレフィン系共重合体及びその製造方法を提供することを目的とする。

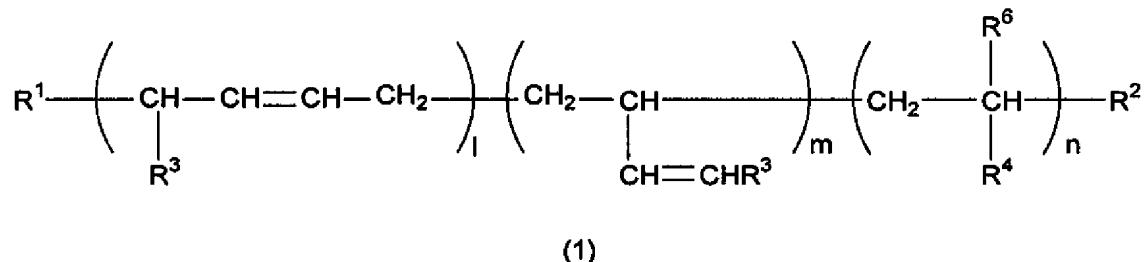
発明の開示

[0006] 上記の目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ジエン- α -オレフィン系共重合体の共重合組成比を変化させ、さらに、その末端の水酸基を不飽和カルボン酸又はその誘導体で変性した、これまでにない構造を有する変性共重合体が有効であることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] 本発明によれば、以下のジエン- α -オレフィン系共重合体等が提供される。

1. 下記式(1)で表され、少なくとも一部の末端が $H_2C=C(R^5)-COO-$ である変性ジエン- α -オレフィン系共重合体。

[化1]



[式中、R¹、R²は、それぞれ独立して水酸基又はH₂C=C(R⁵)-COO-であり、R³、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1-10のアルキル基であり、R⁴は、それぞれ独立してフェニル基、ピリジル基、塩素原子、シクロヘキシル基又はカルボニルオキシアルキル基であり、l、m、nは、それぞれ繰り返し数を表す。]

2. 数平均分子量が300-10,000である1に記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体。

3. α -オレフィン系化合物量が、全体の1-90モル%である1又は2に記載の変性

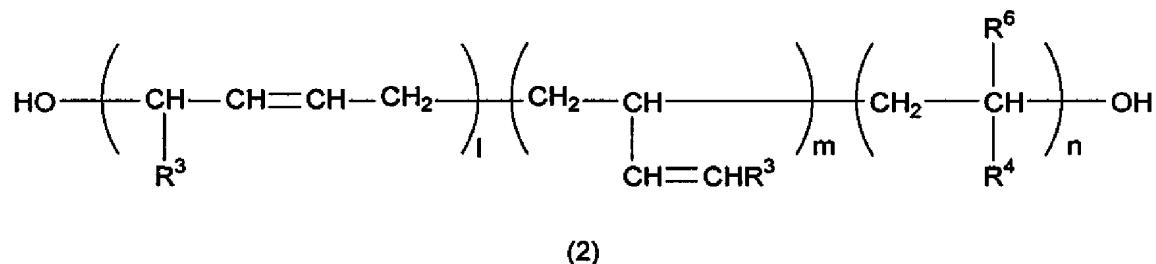
ジエン- α -オレフィン系共重合体。

4. $H_2C=C(R^5)-COO-$ の末端構造をとっているものが全末端基の20~100モル%である1~3のいずれかに記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体。

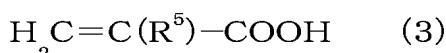
5. R^4 が、フェニル基である1~4のいずれかに記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体。

6. 下記式(2)で表されるジエン- α -オレフィン系共重合体と、下記式(3)で表される不飽和カルボン酸又はその誘導体とを反応させ、その際、前記共重合体100gに対し、ラジカル補足剤を1mg~1g添加する1~5のいずれかに記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体の製造方法。

[化2]



[式中、 R^3 、 R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1~10のアルキル基であり、 R^4 は、それぞれ独立してフェニル基、ピリジル基、塩素原子、シクロヘキシル基又はカルボニルオキシアルキル基であり、 l 、 m 、 n は、それぞれ繰り返し数を表す。]



[式中、 R^5 は、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基である。]

7. 前記ジエン- α -オレフィン系共重合体と、前記不飽和カルボン酸又はその誘導体と、溶剤中で反応させ、その際、前記溶剤中における前記共重合体の濃度を50重量%以下とする6に記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体の製造方法。

[0008] 本発明によれば、接着性、相溶性を改良した変性ジエン- α -オレフィン系共重合体及びその製造方法が提供できる。

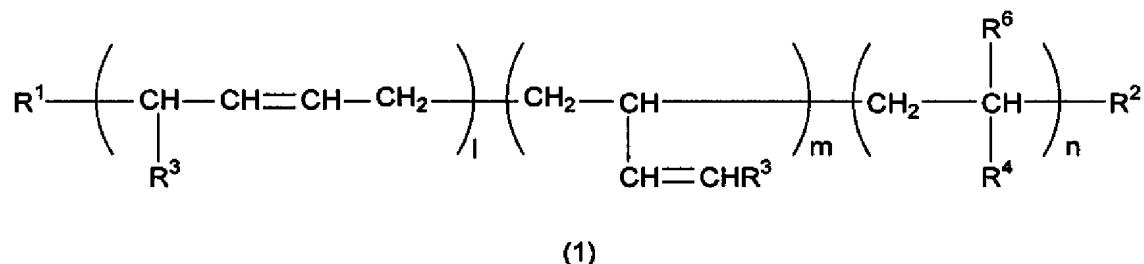
図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例1の変性ブタジエン-スチレン共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルのチャート図である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体(以下、変性共重合体といふ)は、下記式(1)で表されるように、共役ジエン化合物に由来する構造単位と α -オレフィン系化合物に由来する構造単位を含んでおり、少なくとも一部の末端が $H_2C=C(R^5)-COO-$ である。

[化3]



[式中、R¹、R²は、それぞれ独立して水酸基又は $H_2C=C(R^5)-COO-$ であり、R³、R⁵、R⁶は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、R⁴は、それぞれ独立してフェニル基、ピリジル基、塩素原子、シクロヘキシル基又はカルボニルオキシアルキル基であり、l、m、nは、それぞれ繰り返し数を表す。]

[0011] 式(1)において、炭素数1～10のアルキル基は、直鎖状、分枝状、環状のいずれでもよい。R³、R⁵、R⁶で好ましいのは、水素原子又はメチル基である。また、R⁴のカルボニルオキシアルキル基に含まれるアルキル基は、メチル基、エチル基が好適である。

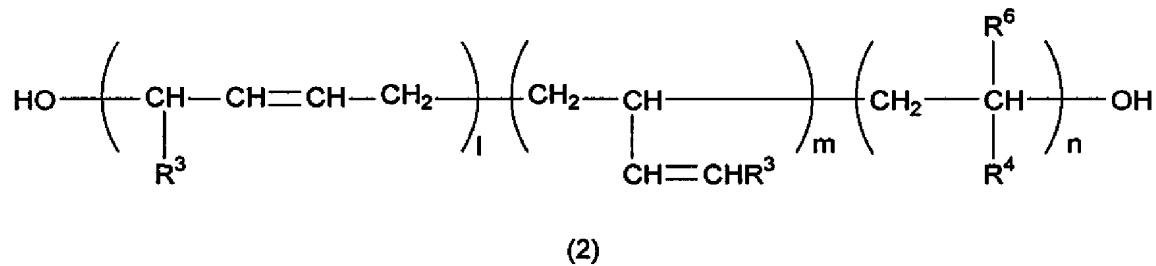
[0012] 本発明の変性共重合体において、共役ジエン化合物に由来する構造単位と α -オレフィン系化合物に由来する構造単位のモル比率(%)、即ち、共役ジエン化合物量(式(1)のl、mの合計)と α -オレフィン系化合物量(式(1)のn)のモル比率(%)は、好ましくは10:90～99:1、より好ましくは20:80～98:2、さらに好ましくは30:70～97:3の範囲である。 α -オレフィン系化合物由来の構造単位の比率が1モル%未満では、本発明の目的である接着性、相溶性改良の効果が充分に得られない場合がある。一方、90モル%を越える場合、ジエン系重合体の本来の性質が失われ、柔軟性を保持しない材料となる場合がある。

尚、本発明では、変性共重合体を構成する各構造単位の重合様式は、特に制限さ

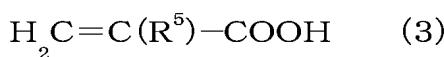
れない。

- [0013] 変性共重合体の数平均分子量は、300～10,000、好ましくは500～5,000である。数平均分子量が300未満では、例えば、光硬化後、脆くなるため、目的の性能を発揮することができない場合がある。一方、10,000を越えると、変性部分の割合が相対的に落ちるため、相溶性が低下し、さらに粘度上昇のため、取扱いが困難になり好ましくない。
- [0014] 変性共重合体は、下記式(2)で表されるジエン- α -オレフィン系共重合体(以下、未変性共重合体といふ)と、下記式(3)で表される不飽和カルボン酸又はその誘導体(以下、変性剤といふ)とを溶剤中で反応させて製造する。

[化4]



[式中、R³、R⁶は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、R⁴は、それぞれ独立してフェニル基、ピリジル基、塩素原子、シクロヘキシル基又はカルボニルオキシアルキル基であり、l、m、nは、それぞれ繰り返し数を表す。]



[式中、R⁵は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基である。]

- [0015] 式(2)及び(3)において、好ましいR³、R⁵、R⁶は、上記と同様である。また、R⁴のカルボニルオキシアルキル基に含まれる好適なアルキル基も、上記と同様である。
- [0016] 未変性共重合体の数平均分子量は、300～10,000、好ましくは500～5,000である。数平均分子量が300未満では、例えば、光硬化後、脆くなるため、目的の性能を発揮することができない場合がある。一方、10,000を越えると、水酸基含有量が落ちるため、相溶性が低下し、さらに粘度上昇のため、取扱いが困難になり好ましくない。
- [0017] 未変性共重合体の水酸基含有量は、好ましくは0.2～10モル/kg、より好ましくは

0.4～7モル/kgである。水酸基含有量が0.2モル/kg未満では、水酸基導入の効果が低下するため、各種用途に適用した場合、効果が発現しない場合がある。一方、10モル/kgを越える導入量では、逆に極性構造が多くなるため、ゴム本来の性質を失い、脆い構造となる場合がある。

[0018] 未変性共重合体は、構造的には、シス又はトランスからなる1,4構造の合計が、50モル%以上を占めることが好ましい。

また、未変性共重合体の水酸基は、分子鎖の末端だけでなく、分子鎖の内部にあってもよいが、分子鎖末端にあるものが望ましい。

[0019] 未変性共重合体は、共役ジエン化合物と、 α -オレフィン系化合物とを、触媒(重合開始剤)存在下で共重合させて製造することができる。

[0020] 共役ジエン化合物としては、炭素数4～12のジオレフィン性炭化水素が好適である。具体的には、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等が挙げられる。

また、本発明では、この他にイソプレン(2-メチル-1,3-ブタジエン)、クロロプレン(2-クロロ-1,3-ブタジエン)、シクロペントジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等も用いることができる。

[0021] α -オレフィン系化合物としては、原子数(好ましくは炭素数)2～12の不飽和基含有化合物が好適である。

具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸及びそのエステル(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等)、メタクリル酸及びそのエステル(例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等)、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリルアミド、2-ビニルピリジン、ビニルシクロヘキサン等が挙げられる。

これらのオレフィン性モノマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いることもできる。

[0022] 共重合を行う触媒としては、過酸化水素(H_2O_2)、水酸基を有するアゾ化合物(例えば、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等)又は水酸基を有するパーオキシド(例えば、シクロヘキサンパーオキサイド等)等が挙げられる。

- [0023] 触媒の使用量は、ジエン及びステレンの合計100gに対して、例えば、 H_2O_2 を用いる場合には、1.0～50g、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド]を用いる場合には、5.0～100g、シクロヘキサンンパーオキサイドを用いる場合には、5.0～100gがそれぞれ適当である。
- [0024] 共重合は無溶媒で行うことも可能であるが、反応の制御の容易さ、共重合後の後処理の容易さ等から溶媒を用いるのが好ましい。溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等が通常用いられる。
- 反応温度は80～150°C、反応時間は0.5～15時間が適当である。
- また、共重合時に、2種以上の共役ジエン化合物、 α -オレフィン系化合物を混合して用い、三元以上の共重合体とすることも可能である。
- [0025] さらに、ナフタレンジリチウム等の触媒を用いて、共役ジエン化合物と α -オレフィン系化合物をアニオン共重合させてリビングポリマーを製造し、これにモノエポキシ化合物等を反応させることによっても、共重合体を得ることができる。
- この場合の共重合は、無溶媒で行うことも可能であるが、ラジカル重合の場合と同様の観点から溶媒を用いるのが好ましい。溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素が用いられる。
- 反応温度は50～100°C、反応時間は1～10時間が適当である。
- [0026] 反応終了後に溶液を減圧下で蒸留すれば溶剤、未反応モノマー等が除去され、未変性共重合体が得られる。
- [0027] 変性共重合体は、この未変性共重合体と、変性剤とを溶剤中で反応させて製造するが、本発明では、変性剤として不飽和カルボン酸又はその誘導体を用いることで、エステル結合を介して、ゴム成分である未変性共重合体に、アクリロイル基やメタクリロイル基等の基を導入することができる。
- [0028] 変性剤としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸及びこれらのエステル誘導体、酸ハロゲン化物誘導体等が挙げられる。エステル誘導体としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等が挙げられる。また、酸ハロゲン化物誘導体としては、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド、アクリル酸ブロマイド等が好適例として挙げられる。

有機酸であるアクリル酸、メタクリル酸を用いる場合は、反応時に生成する水を溶剤との共沸により除くことで、反応率を向上させることができる。また、この場合、酸性化合物(例えば、硫酸、パラトルエンスルホン酸等)を触媒として用いることで、反応速度を向上させることが可能である。

この変性反応では、変性剤は、未変性共重合体100gに対して、好ましくは0.1～50g用いられる。

反応温度は−20～120°C、反応時間は1時間～4日が適当である。

[0029] 溶剤としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、シクロヘキサン、ベンゼン、エーテル、石油エーテル等が好適例として挙げられる。尚、本発明では、この変性反応を、無溶媒で行うことも可能である。

溶剤中の未変性共重合体の濃度は、反応の制御及び攪拌混合の容易さから50重量%以下、好ましくは40重量%以下とする。50重量%を超えると、粘度上昇のため、攪拌性が悪化し、反応系の均質性が得られなくなる。

[0030] 本発明では、変性反応の際、未変性共重合体100gに対し、ラジカル補足剤を1mg～1g、好ましくは2mg～0.5g添加する。

[0031] ラジカル補足剤を添加するのは、本反応により導入された変性剤由来の置換基が、反応時又は反応後の処理時の熱履歴若しくは過度な光照射により反応する可能性を有しているので、これを避けるためである。

[0032] ラジカル補足剤としては、一般的な重合禁止剤として用いられているキノン系化合物や金属等が好適である。具体的には、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,5-ジ-t-ブチルハイドロキノン、4-ヒドロキシジフェニルアミン、銅粉末等が挙げられる。

[0033] 反応終了後に溶液を減圧下で蒸留すれば、溶剤、未反応変性剤等が除去され、変性共重合体が得られる。

尚、未反応の変性剤が多い場合は、反応溶液に水を加えた後、有機層と水層を分離して、有機層から変性共重合体を抽出してもよい。

[0034] 本反応で得られた変性共重合体は、未変性共重合体の水酸基がエステル置換された共重合体である。

本反応は、IRスペクトルやNMRスペクトルにより確認を行うことができる。

本反応による水酸基の変性剤による置換率は、全水酸基の、好ましくは20～100モル%、より好ましくは40～100モル%、さらに好ましくは50～100モル%である。置換率が20モル%未満では、変性の効果が認められなくなる場合がある。

即ち、本発明の変性共重合体は、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)-\text{COO}-$ の末端構造をとっているものが、好ましくは全末端基の20～100モル%である。

[0035] 本反応における置換率の定量は、 ^{13}C -NMRスペクトルにより見積もることができる。しかし、残存原料、原料共重合体の末端モノマー種の違いから、反応後のカルボニル基領域は単一ピークとはならない場合がある。その場合は、カルボニル基領域のピークの中から、反応後に出現するピークのみをカウントすることで、置換率の算出を実施する。

[実施例]

[0036] 以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。尚、水酸基含有(共)重合体(未変性(共)重合体)及び変性(共)重合体の分析は、以下のように行なった。

(1)ジエン部のミクロ構造

(共)重合体の ^1H -NMRスペクトルを測定し、5.2～5.8ppm(cis:C)、5.2～5.8ppm(trans:B)、4.7～5.1ppm(vinyl:V)のピーク面積比から算出した。

[0037] (2)スチレン含量

上記(1)のC、B、Vと、共重合体の ^1H -NMRスペクトルにおける4.7～5.8ppm(ジエンの吸収:H)及び7.0～7.4ppm(スチレンの吸収:S)のピーク面積を用い、下記式より求めた。

$$\text{スチレン含量(モル\%)} = (\text{S}/5\text{H}) / (\text{S}/5\text{H} + ((\text{C}+\text{B})-\text{V}/2\text{H})/2\text{H} + \text{V}/2\text{H})$$

[0038] (3)数平均分子量

VPO装置(コロナ114型分子量測定器)を用いて測定した。測定は、試料をトルエンに溶解させ、0.15g～0.65g/25mlまで濃度を変化させたサンプルを3点調製して行った。このとき、リファレンスとしてベンジルのトルエン溶液を調製し、リファレンス及び溶媒のみの測定値との比較を行うことで分子量の算出を実施した。

[0039] (4)水酸基含量

水酸基含有(共)重合体約5gに、無水フタル酸のピリジン溶液25mlを加え、約100°Cにて加熱溶解した。冷却後、1/2N水酸化ナトリウム水溶液70ml及び滴定指示薬(フェノールフタレイン/ピリジン溶液)を少量添加し、均一にした。1/5N水酸化ナトリウム水溶液にて滴定し、白色から紅色に変色し、15秒間保持した点を終点とした。また、(共)重合体を加えない空試験も同時に行い、リファレンス数値(B)の算出も行った。水酸基含量は、以下の式を用いて算出した。

$$\text{水酸基含量(モル/kg)} = (B' - S') \times N / W$$

W: (共)重合体量(g)

B': 空試験での滴定量(ml)

S': 試料での滴定量(ml)

N: 1/5N水酸化ナトリウム水溶液の規定度

[0040] 製造例1

[水酸基含有ブタジエンースチレン共重合体の製造]

1Lオートクレーブに、1, 3-ブタジエン239. 4g(4. 4モル)、スチレンモノマー75. 6g(0. 73モル)、イソプロピルアルコール198. 5g、水1. 8g及び35%過酸化水素水67. 5gを封入した。この混合物を60分かけて130°Cまで昇温した後、さらに60分間反応させた。冷却及び脱圧後、内容物を抜出し、分液漏斗で水洗を実施した。2~3時間放置後、有機層を取り出し、エバポレーターで70°C、1時間、さらに100°C、2時間減圧処理して溶剤等の除去を実施し、残留物として水酸基含有ブタジエンースチレン共重合体205gを得た。この共重合体の分析値を以下に示す。

ジエン部分のミクロ構造 cis:trans:vinyl=20:60:20

スチレン含量 15モル%

数平均分子量 1, 750

水酸基含量 1. 14モル/kg

[0041] 製造例2

[水酸基含有ブタジエンースチレン共重合体の製造]

35%過酸化水素水の仕込み量を22. 5gにした以外は、製造例1と同じ条件で実施し、水酸基含有共重合体158gを得た。この共重合体の分析値を以下に示す。

ジエン部分のミクロ構造 cis:trans:vinyl=20:60:20

スチレン含量 15モル%

数平均分子量 3,000

水酸基含量 0.56モル/kg

[0042] 製造例3

[水酸基含有ブタジエン単独重合体の製造]

1Lオートクレーブに、1,3-ブタジエン315g(5.8モル)、イソプロピルアルコール185g、水22.6g及び35%過酸化水素水45gを封入した。この混合物を60分かけて130°Cまで昇温した後、さらに90分間反応させた。冷却及び脱圧後、内容物を抜出し、分液漏斗で水洗を実施した。2~3時間放置後、有機層を取り出し、エバポレーターで70°C、1時間、さらに100°C、2時間減圧処理して溶剤等の除去を実施し、残留物として水酸基含有ブタジエン単独重合体190gを得た。この重合体の分析値を以下に示す。

ジエン部分のミクロ構造 cis:trans:vinyl=20:60:20

数平均分子量 2,800

水酸基含量 0.71モル/kg

[0043] 実施例1

[変性ブタジエン-スチレン共重合体の製造]

製造例1で製造した水酸基含有共重合体100gを、窒素置換した1Lセパラブルフラスコに投入した。これにエーテル600mlを投入し、均一に溶解させた後、約100mlのエーテルを加熱留去した。共重合体溶液を氷浴で冷却し、これに銅粉500mg、アクリル酸クロライド22mlを順に加えた。この混合物を、室温下、24時間攪拌後、溶媒留去を行い、残留物として変性共重合体110gを回収した。

図1に、この変性共重合体の¹³C-NMRスペクトルのチャート図を示す。この図では、170ppm前後にアクリル酸クロライドのカルボニル基(C=O)に由来するピークが出現しており、このピークの面積比を計算した所、水酸基のアクリロイル基への置換率は100%であった。また、この変性共重合体の数平均分子量は1,900であった。

[0044] 実施例2

[変性ブタジエンースチレン共重合体の製造]

製造例1の水酸基含有共重合体の代わりに製造例2で製造した水酸基含有共重合体を用いた以外は、実施例1と同様に実施して変性共重合体を得た。この変性共重合体では、水酸基のアクリロイル基への置換率は76%であった。また、この変性共重合体の数平均分子量は3, 200であった。

[0045] 比較例1

[変性ブタジエン単独重合体の製造]

製造例1の水酸基含有共重合体の代わりに製造例3で製造した水酸基含有単独重合体を用いた以外は、実施例1と同様に実施して変性重合体を得た。この変性重合体では、水酸基のアクリロイル基への置換率は100%であった。また、この変性重合体の数平均分子量は3, 000であった。

[0046] [接着性の評価]

クロロプロレン製ゴムシート(厚さ1mm)に、実施例及び比較例で得られた共重合体を塗布し、この塗布面に同形状のPETシート(厚さ0. 1mm)を、1MPaの強度で圧着した。

約12時間、90°Cで熱処理した後、さらに24時間以上室温放置し、試験片を作成した。JIS K6854に準拠して、この試験片を剥離させて、そのときの荷重から強度を定量化した。評価は、同一変性体に対して3点実施し、その平均値を剥離強度とした。結果を表1に示す。

[0047] [表1]

		剥離強度 (N)
製造例 1	水酸基含有共重合体	0. 22
製造例 2		0. 27
比較例 1	水酸基含有単独重合体	0. 17
実施例 1	変性共重合体	0. 72
実施例 2		0. 75
比較例 1	変性単独重合体	0. 55

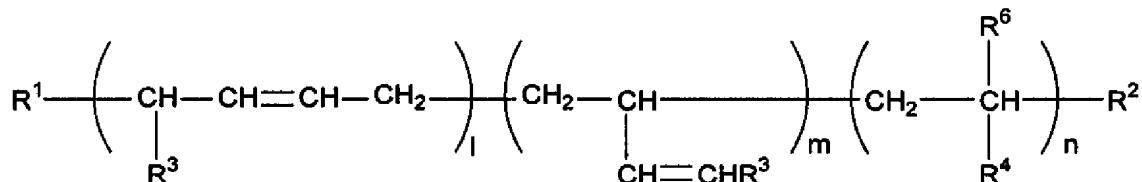
産業上の利用可能性

[0048] 本発明の変性共重合体は、相溶化剤、接着剤、分散剤等に好適に使用できる。

請求の範囲

[1] 下記式(1)で表され、少なくとも一部の末端が $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)-\text{COO}-$ である変性ジエン- α -オレフィン系共重合体。

[化5]



(1)

[式中、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して水酸基又は $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)-\text{COO}-$ であり、 R^3 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、 R^4 は、それぞれ独立してフェニル基、ピリジル基、塩素原子、シクロヘキシル基又はカルボニルオキシアルキル基であり、1、m、nは、それぞれ繰り返し数を表す。]

[2] 数平均分子量が300～10,000である請求項1に記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体。

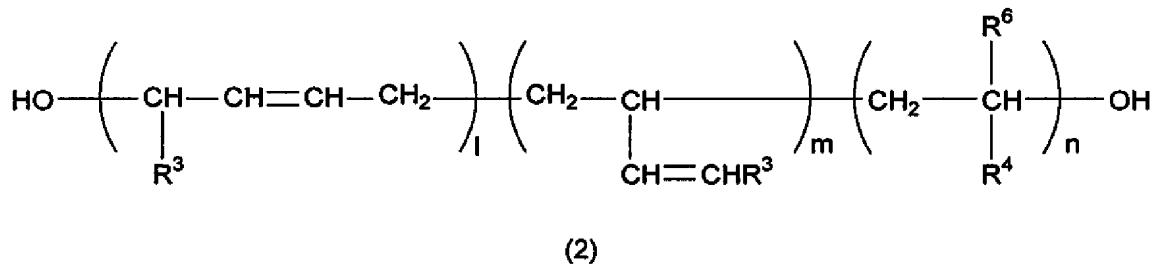
[3] α -オレフィン系化合物量が、全体の1～90モル%である請求項1に記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体。

[4] $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)-\text{COO}-$ の末端構造をとっているものが全末端基の20～100モル%である請求項1に記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体。

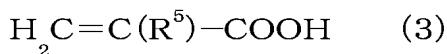
[5] 前記 R^4 が、フェニル基である請求項1に記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体。

[6] 下記式(2)で表されるジエン- α -オレフィン系共重合体と、下記式(3)で表される不飽和カルボン酸又はその誘導体とを反応させ、その際、前記共重合体100gに対し、ラジカル補足剤を1mg～1g添加する請求項1に記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体の製造方法。

[化6]



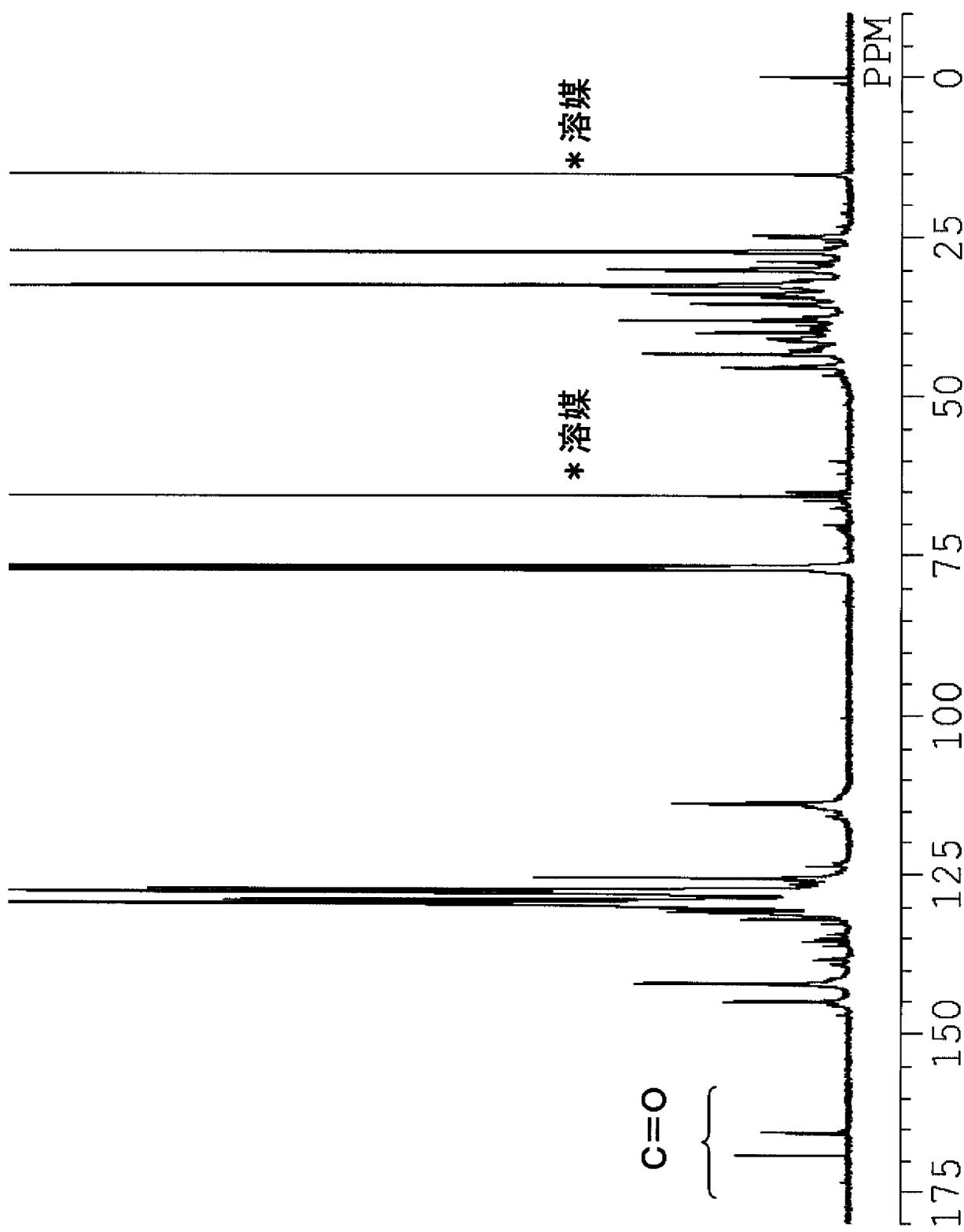
[式中、R³、R⁶は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であり、R⁴は、それぞれ独立してフェニル基、ピリジル基、塩素原子、シクロヘキシル基又はカルボニルオキシアルキル基であり、l、m、nは、それぞれ繰り返し数を表す。]



[式中、R⁵は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基である。]

- [7] 前記ジエン- α -オレフィン系共重合体と、前記不飽和カルボン酸又はその誘導体とを、溶剤中で反応させ、その際、前記溶剤中における前記共重合体の濃度を50重量%以下とする請求項6に記載の変性ジエン- α -オレフィン系共重合体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08C19/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08C19/00-19/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 47-8626 B1 (Atlantic Richfield Co.), 18 March, 1972 (18.03.72), Claims; column 3, line 26 to column 10, line 14 & GB 1257719 A & US 3652520 A & CA 909246 A	1-7
Y		6, 7
X	JP 48-96689 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 10 December, 1973 (10.12.73), Claims; page 2, upper left column, line 18 to page 3, upper right column, line 16 (Family: none)	1-7
Y		6, 7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2005 (15.04.05)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001917

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 49-51388 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 18 May, 1974 (18.05.74), Claims; page 2, lower left column, line 2 to page 3, upper right column, line 18; page 4, upper left column, line 13 to upper right column, line 13 (Family: none)	1-5
Y	Claims; page 2, lower left column, line 2 to page 3, upper right column, line 18; page 4, upper left column, line 13 to upper right column, line 13 (Family: none)	6, 7
X	JP 2002-196479 A (Toyobo Co., Ltd.), 12 July, 2002 (12.07.02), Claim 1; Par. Nos. [0009] to [0011] (Family: none)	1-5
Y	Claims; page 2, lower left column, line 2 to page 3, upper right column, line 18; page 4, upper left column, line 13 to upper right column, line 13 (Family: none)	6, 7
A	JP 50-18582 A (Atlantic Richfield Co.), 27 February, 1975 (27.02.75), Claims & DE 2323677 A & FR 2228791 A & GB 1401144 A	1-7
A	JP 50-7893 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 27 January, 1975 (27.01.75), Claims; page 4, upper right column, lines 5 to 6 & DE 2323677 A & FR 2228791 A & GB 1401144 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C08C19/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C08C19/00-19/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 47-8626 B1 (アトランティック・リッチフィールド・コムパニー) 1972.03.18,	1-7
Y	特許請求の範囲、第3欄第26行-第10欄第14行 & GB 1257719 A & US 3652520 A & CA 909246 A	6, 7
X	JP 48-96689 A (三菱化成工業株式会社) 1973.12.10,	1-7
Y	特許請求の範囲、第2頁左上欄第18行-第3頁右上欄第16行 (ファミリーなし)	6, 7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.04.2005

国際調査報告の発送日

10.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉宗 亜弓

4 J 3130

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C(続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 49-51388 A (日本ゼオン株式会社) 1974.05.18,	1-5
Y	特許請求の範囲、第2頁左下欄第2行-第3頁右上欄第18行、 第4頁左上欄第13行-右上欄第13行 (ファミリーなし)	6, 7
X	JP 2002-196479 A (東洋紡績株式会社) 2002.07.12,	1-5
Y	請求項1、[0009]-[0011] (ファミリーなし)	6, 7
A	JP 50-18582 A (アトランティック リッチフィールド カンパニー) 1975.02.27, 特許請求の範囲 & DE 2323677 A & FR 2228791 A & GB 1401144 A	1-7
A	JP 50-7893 A (三菱化成工業株式会社) 1975.01.27, 特許請求の範囲、第4頁右上欄第5-6行 & DE 2323677 A & FR 2228791 A & GB 1401144 A	1-7